

Moments dipolaires et spectres Raman de quelques dérivés cyclaniques

THESE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le 26 Juin 1943

par

JEANNE CABANES

Licenciée ès Sciences Physiques

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(mention : Pharmacie)

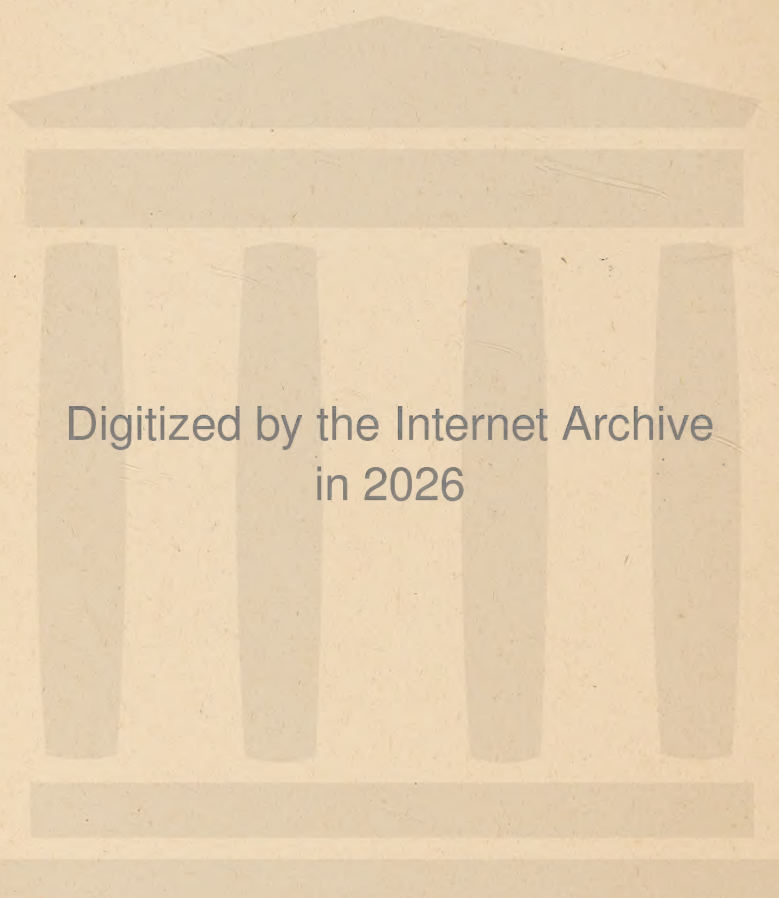
JURY

{	E. CANALS, professeur, <i>Président</i>	}	<i>assesseurs</i>
	M. MOUSSERON, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier		
	J. GIROUX, maître de conférences		

1943

IMPRIMERIE ARISTIDE QUILLET — MONTPELLIER

Moments dipolaires
et
spectres Raman
de
quelques dérivés cyclaniques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Moments dipolaires et spectres Raman de quelques dérivés cyclaniques

THESE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le Juin 1943

par

JEANNE CABANES

Licenciée ès Sciences Physiques

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(mention : Pharmacie)

JURY

{	E. CANALS, professeur, <i>Président</i>	}	<i>assesseurs</i>
	M. MOUSSERON, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier		
	J. GIROUX, maître de conférences		

1943

IMPRIMERIE ARISTIDE QUILLET — MONTPELLIER

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. Ⓢ)	<i>Doyen.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. Ⓢ, ✱, C. ✱ G. O. ✱)	<i>Assesseur.</i>
TOURRETTE (I. P. Ⓢ)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. Ⓢ)	<i>Pharm. galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. Ⓢ)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. Ⓢ)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. Ⓢ, ✱, C. ✱ G. O. ✱)	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. Ⓢ)	<i>Physique.</i>
P. JAULMES (A. Ⓢ)	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. Ⓢ)	<i>Chimie minérale.</i>
R. GRANGER, chargé du cours	<i>Chimie biologique.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. Ⓢ, ✱)

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.

F. JADIN (O. ✱, I. P. Ⓢ), Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.	
M. MOUSSERON, (A. Ⓢ), professeur à la Faculté des Sciences.	

MAITRE DE CONFÉRENCES

M. J. GIROUX	<i>Pharmacodynamie.</i>
--------------------	-------------------------

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.

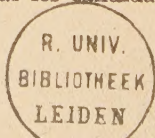
A. JUILLET (I. P. Ⓢ)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. Ⓢ, ✱, C. ✱ G. O. ✱)	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
E. CANALS (I. P. Ⓢ)	<i>Hydrologie.</i>
P. JAULMES (A. Ⓢ)	<i>Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. Ⓢ)	<i>Chimie organique.</i>
J. GIROUX	<i>Zoologie.</i>
J. SUSPLUGAS	<i>Cryptogamie.</i>
L. ASTRUC	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. Ⓢ)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>
CASTEL	<i>Chimie.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

MEIS ET AMICIS

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS,

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON,

Professeur à la Faculté des Sciences,

Directeur de l'Institut de Chimie

A MONSIEUR GIROUX,

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie

A TOUS MES MAÎTRES

AVANT-PROPOS

Avant de commencer cette étude, nous tenons à assurer de notre plus vive reconnaissance tous ceux qui, par le cœur ou par l'esprit, nous ont aidée au cours de nos études.

Notre reconnaissance va d'abord à notre Maître et Président de Thèse, Monsieur le Professeur CANALS qui nous a guidée dans notre travail. Il nous est difficile de dire tout ce que nous lui devons. Il nous a accueillie dans son laboratoire avec bienveillance et n'a cessé de nous prodiguer des encouragements et des conseils.

Qu'il nous permette de lui exprimer ici notre très sincère et profonde gratitude.

Nous remercions Monsieur le Professeur MOUSSERON qui nous a fait le grand honneur d'accepter de siéger à ce jury.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Notre gratitude va aussi à Monsieur le Professeur GIROUX pour tous les conseils éclairés qu'il nous a donnés au cours de notre préparation à l'Internat.

Il nous est agréable d'exprimer à Monsieur le Doyen ASTRUC ainsi qu'à tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie nos sentiments de reconnaissance pour l'enseignement qu'ils nous ont dispensé et la bienveillance qu'ils ont toujours témoignée à notre égard.

Tous nos remerciements vont aussi à Monsieur IRISOU, pharmacien en chef des Hôpitaux qui nous a accueillie avec bienveillance à l'Hôpital.

Enfin que tous nos camarades d'Internat trouvent ici un témoignage de sympathie et d'amitié.

INTRODUCTION

En chimie organique l'étude des Constantes physiques des corps apporte une aide précieuse au chimiste et lui permet de mieux approfondir leurs constitutions moléculaires.

Dans notre travail nous avons mesuré les moments dipolaires et nous avons étudié les spectres Raman de quelques dérivés des séries Cyclohexaniques et cyclopentaniques. Pour les moments dipolaires, après avoir développé longuement notre méthode de mesure, nous donnerons nos résultats expérimentaux et les quelques conclusions que nous avons pu en dégager.

Dans une deuxième partie nous examinerons les Spectres Raman qui pourront, eux aussi, nous donner quelques renseignements sur la structure des corps étudiés.

Enfin, nous essaierons de comparer les résultats obtenus pour les moments dipolaires et les spectres Raman.

Voici le plan que nous avons suivi :

PREMIERE PARTIE

MOMENTS DIPOLAIRES

Chapitre I :

Généralités sur les moments dipolaires.

Établissement des formules.

Chapitre II :

Appareils employés. — Étalonnage.

Chapitre III :

Mesures des moments dipolaires de divers composés de la série du cyclohexane et de la série du cyclopentane.

Chapitre IV :

Limites d'application de l'appareil.

Chapitre V :

Conclusions.

DEUXIEME PARTIE

SPECTRES RAMAN

Chapitre I :

Généralités et Appareillage.

Chapitre II :

Résultats expérimentaux.

Chapitre III :

Conclusions.

TROISIEME PARTIE

Comparaison des moments dipolaires et les fréquences Raman.

PREMIÈRE PARTIE

MOMENTS DIPOLAIRES

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES MOMENTS DIPOLAIRES

ÉTABLISSEMENT DES FORMULES

Un champ électrique extérieur appliqué à un milieu matériel modifie l'état de ses particules constitutives; chaque particule élémentaire dv s'électrise par influence, s'oriente, devient un dipole et la substance prend un moment électrique qui, rapporté à l'unité de volume, représente le vecteur de polarisation :

$$V = \gamma_e E$$

E étant le champ électrique extérieur, γ_e une constante de proportionnalité appelée *susceptibilité diélectrique*, mesurant la tendance à la polarisation. Le vecteur de polarisation représente donc la réaction de la matière au champ électrique réaction qui diffère suivant la constitution des molécules.

Les forces exercées et subies par le doublet électrique de moment Vdv peuvent se calculer. On aboutit à la relation :

$$F = E + 4 \pi V$$

$$\frac{F}{E} = 1 + 4 \pi \frac{V}{E} = 1 + 4 \pi \gamma_e$$

Or la constante diélectrique ϵ est égale à :

$$\epsilon = \frac{F}{E} = 1 + 4 \pi \gamma_e$$

Dès lors :

$$\gamma_e = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}$$

Examinons maintenant la question sous le point de vue moléculaire. Chaque molécule, tout comme un petit fragment de matière se transforme en doublet électrique possédant ainsi un champ intérieur. En outre chacune de ces molécules est soumise à l'action du champ produit par les molécules voisines. Il existe par suite un champ local résultant de la superposition du champ inducteur extérieur E , du champ des molécules voisines, et dans certains cas du champ interne propre de la molécule. En laissant pour le moment ces derniers cas de côté on a :

$$H_0 = E + 4\frac{\pi}{3}V$$

V étant le vecteur de polarisation

$\frac{4\pi}{3}V$ est appelé le champ moléculaire. Dans ce champ local chaque molécule prend un moment électrique m tel que :

$$m = \alpha_0 H_0$$

α_0 étant appelé le coefficient de polarisation. Mais pour N molécules contenues dans l'unité de volume de substance, le moment total sera :

$$M = mN = N\alpha_0 \left(E + \frac{4\pi}{3}V \right)$$

Or ce moment électrique par unité de volume est par définition égal au vecteur de polarisation V

$$V = N\alpha_0 \left(E + \frac{4\pi}{3}V \right)$$

$$V = \gamma_e E$$

$$V = N\alpha_0 \left(E + \frac{4\pi}{3} \gamma_e E \right)$$

$$V = N\alpha_0 E \left(1 + \frac{4\pi}{3} \gamma_e \right)$$

D'autre part nous avons vu que :

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \gamma_e$$

D'où :

$$V = N\alpha_0 E \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) = N\alpha_0 E \frac{(\varepsilon + 2)}{3}$$

$$\frac{V}{E} = \frac{N\alpha_0}{3} (\varepsilon + 2)$$

$$\gamma_e = \frac{N\alpha_0}{3} (\varepsilon + 2)$$

D'autre part :

$$\gamma_e = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$$

Donc :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_0$$

Or N représente le nombre de molécules par unité de volume, en tenant compte du volume moléculaire $V_0 = \frac{M}{d}$ et du nombre d'Avogadro : N_0

$$N_0 = N V_0 = N \frac{M}{d}; \quad N = N_0 \frac{d}{M}$$

et la formule précédente devient :

$$\frac{4\pi}{3} N\alpha_0 = \frac{4\pi}{3} N_0\alpha_0 \frac{d}{M}$$

ou bien encore :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha_0 = P$$

P représente la polarisation moléculaire.

D'après leur réaction vis-à-vis du champ électrique extérieur auquel ils sont soumis, les corps peuvent être divisés en deux groupes.

Dans un premier groupe, on peut classer les corps dont la polarisation est indépendante de la température, dans ce cas le centre de gravité des charges positives et celui des charges négatives coïncident; ces molécules ne possèdent pas de moment électrique permanent et sont dites *molécules non polaires*. La polarisation dans ce cas est due au déplacement des charges constituant la molécule, en dehors de leur position d'équilibre. La polarisation totale est ici :

$$P = P_e + P_a = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_0 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

P_e étant la polarisation propre des électrons

P_a la polarisation qu'ont subie : atomes, ions.

La réaction d'un milieu n'est pas la même pour toutes les fréquences électromagnétiques, ainsi du Hertzien aux rayons X on trouve, dans un milieu donné, des éléments constitutifs qui ne réagissent plus à la polarisation à partir d'une certaine fréquence. Par exemple pour les fréquences de l'ordre de 10^{14} radiations visibles, la polarisation atomique ne se fait plus sentir, seule persiste la polarisation électronique. D'autre part, si le milieu est constitué par des molécules non polaires, l'influence des vibrations atomiques peut être négligée par rapport à la déformation électronique. De ce fait, la polarisation totale se ramène au seul terme électronique $P = P_e$, c'est ce qu'exprime la relation de MAXWELL,

$$\epsilon = n^2$$

même si ϵ est obtenu avec des fréquences hertziennes et n l'indice de réfraction mesuré dans le visible.

Dans un deuxième groupe, on classe les corps dont la polarisation dépend de la température, le centre de gravité des charges positives et celui des charges négatives ne coïncident plus. Par suite de cette distribution électrique dissymétrique, les molécules possèdent, en l'absence de tout champ extérieur,

un champ interne propre, donc un moment résultant différent de zéro appelé *moment permanent* et qui est caractéristique de la molécule. Les molécules de ce groupe sont dites *molécules polaires*.

La polarisation totale est égale alors à :

$$P = P_e + P_a + P_p$$

$P_e + P_a$ représentant comme ci-dessus le moment induit par le champ électrique, tandis que P_p représente le moment permanent préexistant. La polarisation moléculaire dans ce cas dépend de la température.

L'agitation moléculaire d'origine thermique impose à chaque instant une orientation variable aux moments propres aux substances polaires; de telle sorte, qu'en moyenne la résultante totale de ces moments est nulle.

Mais avec un champ extérieur E , ces moments moléculaires s'orientent, créant ainsi une polarisation additive à celle due aux charges induites par le champ. L'agitation thermique agit encore sur l'orientation des moments moléculaires, mais en partie seulement, alors que cette agitation n'a aucun effet sur la polarisation due aux charges induites.

La polarisation dans ce cas est donnée par la somme de deux termes :

l'un exprimant comme précédemment le moment induit par le champ électrique;

le deuxième, le moment permanent selon la formule de DEBYE :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \left(\frac{4 \pi}{3} N_0 \alpha_0 \right) + \left(\frac{4 \pi}{3} N_0 \frac{\mu^2}{3 K T} \right)$$

μ = moment permanent du dipole,

K = constante de Boltzman,

T = température absolue.

Dans la plupart des cas P_a est très petit; en effet, dans un champ alternatif de haute fréquence, l'agitation thermique et l'inertie rendent impossible ou tout au moins négligeable

l'orientation; la polarisation atomique, ou ionique, P_a devient négligeable et la polarisation se réduit à :

$$P = P_e + P_p$$

$$P_p = P - P_e$$

or :

$$P_p = \frac{4 \pi}{3} N_0 \frac{\mu^2}{K T}$$

D'où :

$$\mu^2 = (P - P_e) T \cdot \frac{3 K}{4 \pi N_0}$$

$$\mu = 0,01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_e) T} \quad (1)$$

Pour calculer le moment dipolaire du corps étudié, il faudra donc mesurer la différence $P - P_e$. Or nous savons, d'après ce qui précède que la polarisation totale P et la polarisation due aux électrons P_e sont égales respectivement à

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$$

$$P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

en utilisant la relation de Maxwell, tout revient donc à mesurer :

- 1° le pouvoir inducteur spécifique ε du corps étudié,
- 2° la densité d ,
- 3° l'indice de réfraction n .

Les mesures de ces diverses constantes physiques ne sont en général pas effectuées sur les corps étudiés eux-mêmes mais sur des solutions étendues de ces corps.

Méthode des solutions étendues

La méthode la plus précise et la plus exacte à utiliser pour la mesure des moments dipolaires est, pour les corps volatils, la détermination directe, ces corps étant sous forme de vapeur. Les gaz et les vapeurs, constitués par des molécules semblables (O_2 , N_2 ...) représentent l'état idéal pour la détermination

du moment électrique, parce qu'il n'y a pas d'association possible.

Mais cette méthode est très délicate, et de plus pas applicable à tous les corps; c'est pourquoi nous avons choisi la méthode, plus pratique, des solutions diluées.

Le gros écueil de cette méthode est le choix du dissolvant. En effet, l'encastrement des molécules à examiner entre les molécules d'une substance étrangère signifie théoriquement une complication.

Il peut y avoir une influence réciproque des deux espèces de molécules, modifiant la polarisation de ces molécules et leur orientation. Cependant cette réciprocité peut être considérée comme négligeable si l'on choisit un dissolvant non polaire.

Nous avons choisi, parmi les dissolvants se trouvant à notre disposition, le benzène, dissolvant le plus couramment utilisé. Nous avons donc à mesurer :

le pouvoir inducteur spécifique,
l'indice de réfraction,
la densité des solutions dans le benzène des corps étudiés.

En réalité, seuls les pouvoirs inducteurs spécifiques et les indices de réfraction ont été mesurés; la mesure de la densité étant évitée en apportant quelques simplifications à la formule générale. Simplification dépendant de certaines approximations que nous préciserons, ce qui nous permettra par la suite, de déterminer les limites d'application de la formule ainsi simplifiée.

Simplifications apportées à la formule générale.

Comme nous l'avons dit plus haut, la polarisation est égale à :

$$P = P_e + P_p$$

Considérons les polarisations respectives de la solution et du solvant.

<i>Solution</i>	<i>Solvant</i>
P = Polarisation totale de la solution.	P' = Polarisation totale du solvant.
P _e = Polarisation des électrons.	P' _e = Polarisation des électrons.
P _p = Polarisation permanente.	P _p = Polarisation permanente.

Appelons p_e^I et p_p^I la partie de la polarisation électronique et de la polarisation d'orientation due au solvant

p_e^2 et p_p^2 celle du corps dissous. :

Nous pouvons alors écrire C_1 et C_2 étant les concentrations respectives du solvant et du corps dissous :

$$P = C_1 (p_e^I + p_p^I) + C_2 (p_e^2 + p_p^2); \quad P' = C_1 (p_e^I + p_p^I)$$

$$P_e = C_1 p_e^I + C_2 p_e^2 \quad P'_e = C_1 p_e^I$$

Par suite :

$$P = P' + C_2 p_e^2 + C_2 p_p^2$$

$$\text{or:} \quad C_2 p_e^2 = P_e - P'_e = \Delta P_e$$

D'où :

$$P = P' + \Delta P_e + C_2 p_p^2$$

et :

$$p_p^2 = \frac{I}{C_2} (P - P' - \Delta P_e)$$

Or la polarisation de la solution peut s'écrire :

$$P = \frac{\epsilon_{12} - I}{\epsilon_{12} + 2}$$

et la polarisation du solvant :

$$P' = \frac{\epsilon_1 - I}{\epsilon_1 + 2}$$

ϵ_{12} se rapportant à la solution, ϵ_1 au solvant. D'autre part en utilisant la relation de Maxwell, $\Delta P_e = P_e - P'_e$ devient :

$$\Delta P_e = \frac{n_{12}^2 - I}{n_{12}^2 + 2} - \frac{n_1^2 - I}{n_1^2 + 2}$$

n_{12} se rapportant à la solution, n_1 au solvant

Posons
$$\Delta n = n_{12} - n_1$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$$

Comme n_{12} peu différent de n_1 ; ϵ_{12} peu différent de ϵ_1 ,

$$\Delta P_e = \frac{6 n_1}{(n_1^2 + 2)^2} \Delta n \quad P - P' = \frac{3 \Delta \epsilon}{(\epsilon_1 + 2)^2}$$

La formule devient :

$$P_p = \frac{1}{C_2} \left[\frac{3 \Delta \epsilon}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{6 n_1}{(n_1^2 + 2)^2} \Delta n \right]$$

En portant cette approximation dans la formule générale (1) donnant le moment dipolaire permanent du corps étudié:

$$\mu = 0,01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_e) T}$$

$$\mu = 0,01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{P_p T}$$

$$\mu_2 = (0,01273)^2 \cdot 10^{-36} \frac{1}{C_2} \left[\frac{3 \Delta \epsilon}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{6 n_1}{(n_1^2 + 2)^2} \Delta n \right] T$$

c_1 et c_2 représentant respectivement les concentrations moléculaires du solvant et du corps dissous.

M_1 et M_2 les masses moléculaires, on a :

$$C_2 = \frac{c_1}{c_2} \frac{M_1}{M_2}$$

$$\mu_2 = (0,01273)^2 \cdot 10^{-36} \frac{c_1}{c_2} \frac{1}{M} \left[\frac{3 \Delta \epsilon}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{6 n_1}{(n_1^2 + 2)^2} \Delta n \right] T \cdot M_2$$

Si nous posons :

$$a = (0,01273)^2 \times \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2 M_1} \quad \Delta \epsilon_s = \Delta \epsilon \frac{c_1}{c_2}$$

$$b = (0,01273)^2 \times \frac{6 n_1}{(n_1^2 + 2)^2 M_1} \quad \Delta n_s = \Delta n \frac{c_1}{c_2}$$

la formule devient :

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) M_2 T$$

Grâce à cette formule (2), la mesure d'un moment dipolaire devient très aisée puisqu'il suffit de déterminer une différence de constante diélectrique et une différence d'indice de réfraction.

Nous avons appliqué cette méthode à divers composés de la série du cyclohexane et du cyclopentane. Dans de nombreux cas cette méthode simple et rapide peut être employée. Nous verrons cependant plus loin qu'elle n'a pu être utilisée dans quelques cas, en particulier pour la mesure des moments dipolaires des acides cyclohexaniques.

CHAPITRE II

APPAREILS EMPLOYÉS — ÉTALONNAGE

Mesure des indices de réfraction

Comme il est nécessaire de déterminer les indices de réfraction à la 4^e décimale, les mesures d'indices ont été faites à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich, à température constante; un courant d'eau continu est maintenu à la température de $20^{\circ} \pm 0^{\circ} 1$. En outre ces mesures ont été faites avec la lumière jaune du sodium (lampe à vapeur de Na; $\lambda = 589$).

Mesure des constantes diélectriques

La constante diélectrique est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{C}{C_L}$$

C est la capacité d'un condensateur contenant la substance étudiée.

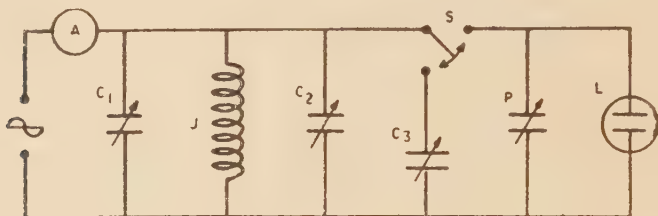
C_L la capacité du même condensateur vide.

Une mesure de constante diélectrique consiste donc en fait en des mesures de capacités. Comme nous opérons sur des solutions benzéniques des corps à étudier, il faut en outre prendre des différences de capacité du solvant pur et de la solution. C_L doit être déterminé une fois pour toutes.

Appareil utilisé. — Description

L'appareil utilisé pour la mesure de ces capacités est constitué par un circuit oscillant à haute fréquence, régularisé

par un cristal de quartz, dans lequel on introduit deux condensateurs en parallèle, l'un destiné à recevoir la substance étudiée L (condensateur de mesure), l'autre P destiné à maintenir constante la capacité totale :



Les capacités des deux condensateurs sont comparées à celle d'un condensateur C_3 choisi de manière à opérer dans les conditions optima de sensibilité. Quand, dans le circuit, on fait croître la capacité contenue dans le circuit anodique, le courant anodique décroît très lentement jusqu'à ce qu'il atteigne un minimum. Alors, une légère augmentation de capacité, de l'ordre de quelques millimètres, produit une brusque élévation de courant de 1 à 3 mA.

La sensibilité est, de ce fait, grandement augmentée, aussi donne-t-on à C_3 des valeurs permettant d'opérer dans cette région.

Le schéma ci-dessus représente la constitution exacte du circuit. Le commutateur S permet de mettre en circuit soit les condensateurs :

$$C_1, C_2, P \text{ et } L$$

soit les condensateurs :

$$C_1, C_2 \text{ et } C_3.$$

Le condensateur cylindrique P est strictement linéaire, il porte une graduation, une division de l'échelle correspond à une capacité de $\frac{1}{1000}$ de cm et sa capacité totale est de 5 centimètres.

Le condensateur de mesure L , a une capacité d'environ 10 cm et un volume de 1 cm³. Il consiste en deux tubes de

verre concentriques, laissant ouvert un espace annulaire muni de canaux d'amenée et d'évacuation. Le tube intérieur est platiné sur la surface extérieure, le tube extérieur sur la surface intérieure, les deux minces couches de platine constituent ainsi les armatures du condensateur, la distance entre elles étant d'environ 2,5 mill. Ce condensateur est placé dans un vase de Dewar servant de thermostat.

Les condensateurs C_1 , C_2 et C_3 sont des condensateurs de capacité variable; C_2 de capacité très faible permet de compenser, avant chaque mesure, les très faibles variations qui se produisent inévitablement dans l'appareil entre deux mesures consécutives.

Enfin J représente l'inductance du circuit oscillant. La mesure consistera à égaler $P + L$ et C_3 en agissant sur le condensateur de précision P jusqu'à ce que l'aiguille du milliampèremètre garde une position constante.

On pourrait faire une mesure absolue: mesurer la capacité de la cellule remplie de liquide, puis celle du même condensateur vide et en déduire la valeur de la constante diélectrique du liquide puisqu'on a par définition :

$$\epsilon = \frac{\text{capacité de la cellule remplie de liquide à essayer}}{\text{capacité de la cellule vide}}$$

Pratiquement il est préférable d'étalonner la cellule au moyen de liquides de constante diélectrique connue.

Etalonnage de l'appareil

1^o Détermination de la capacité de la cellule de mesure C_L .



2° Détermination des constantes a et b de la formule donnée plus haut (2) qui nous permet de calculer le moment dipolaire.

Détermination de C_L

Cette détermination a été faite en prenant, comme corps de constante diélectrique connue, une solution de benzophénone dans le benzène à 1 %, la constante diélectrique de cette solution étant de 1,325. La relation:

$$\frac{\Delta c}{C_L} = 1,325$$

nous permet de calculer C_L ; voici les résultats que nous avons trouvés à la température de 20° :

1^e détermination $C_L = 5,07$,

2^e détermination $C_L = 4,89$,

3^e détermination $C_L = 5,05$.

Dès lors nous avons adopté comme valeur :

$$C_L = 5$$

Détermination de a et de b

Nous avons vu que le moment dipolaire est donné par la relation :

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) M T$$

Il fallait donc déterminer expérimentalement les constantes a et b et cela en utilisant plusieurs corps de moment dipolaire connu.

Nous avons mesuré pour ces différents corps respectivement :

$$\Delta \epsilon_s \text{ et } \Delta n_s$$

Nous avons choisi des corps purs de moments dipolaires très différents et situés dans les valeurs faibles, moyennes et fortes.

Les substances utilisées ont été fournies par le laboratoire de Monsieur le Professeur MOUSSERON et étaient chimiquement pures.

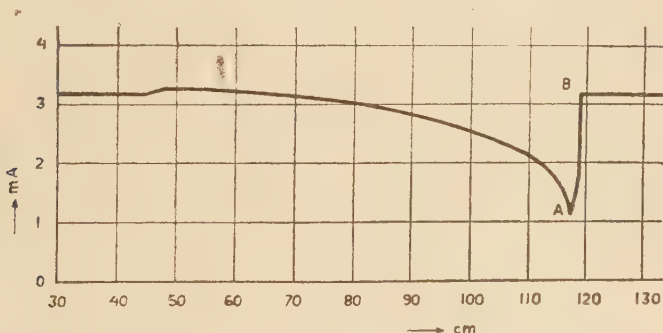
Pour ces raisons notre choix s'est porté sur : l'anisol, le monochlorobenzène et le nitrobenzène dont les moments sont respectivement :

Anisol	1,2 en Debye
Monochlorobenzène ..	1,5 » »
Nitrobenzène	3,9 » »

Mesure de $\Delta \epsilon_s$

Nous allons donner les détails d'une mesure, celle de $\Delta \epsilon_s$ du monochlorobenzène par exemple, toutes les mesures ayant été effectuées de façon identique.

Après avoir monté l'appareil et après l'avoir raccordé à un courant alternatif de 220 volts, on met le condensateur C_1 à zéro, le courant plaque sera alors de 3 à 5 milliampères.



Si l'on fait croître la capacité de C_1 , le courant plaque décroît d'abord, atteint un minimum et augmente ensuite très rapidement (voir figure). On travaille dans la partie A B de la courbe, le réglage est donc fait sur un point choisi arbitrairement entre A et B, où une petite variation de capacité produit une grande variation de courant plaque. On finit de

régler avec précision au moyen du condensateur auxiliaire C_2 ou du condensateur de précision P.

On remplit la cellule de mesure du liquide de constante diélectrique connue, dans notre cas le solvant : le benzène à l'aide d'une pipette ayant le même volume que la cellule de mesure. Il faut alors augmenter la capacité du condensateur C_1 jusqu'à ce que le courant anodique soit entre A et B et régler l'appareil au moyen des condensateurs C_2 et P de façon à pouvoir travailler dans une partie favorable de la graduation de P.

On met ensuite C_3 en circuit au moyen du commutateur S et l'on fait un réglage aussi exact que possible avec C_3 et un réglage très précis à l'aide de C_2 . On remet à nouveau P + L en circuit et on refait un réglage au moyen de P. Ceci est nécessaire pour rendre (P + L) égal à C_3 . Tant que l'on continue à travailler dans la même région de la graduation de P, on ne change plus C_3 .

Le réglage de P une fois effectué, on vide la cellule de mesure en y soufflant par C (voir figure) de l'air filtré et très sec de façon à ce que le liquide s'écoule par le tube latéral B. On remplit ensuite la cellule d'éther de pétrole à point d'ébullition bas (30-40° C) et on vide à nouveau comme plus haut. On continue à souffler de l'air à travers la cellule de mesure jusqu'à ce que celle-ci soit complètement sèche, un séchage de trois minutes est amplement suffisant.

On verse ensuite le liquide à étudier, dans notre cas la solution de monochlorobenzène, dans la cellule de mesure au moyen de la pipette séchée. Pour contrôler si, dans l'intervalle, l'appareil n'a pas subi d'altération, on met C_3 en circuit et l'on compense les modifications éventuelles au moyen du condensateur C_2 . On remet le commutateur dans sa position primitive et on règle à nouveau P. On lit C_1 sur la graduation, variation de la capacité du condensateur P, due à l'introduction de la solution dans la cellule.

Ceci fait, on vide à nouveau la cellule L, comme nous l'avons indiqué plus haut, on la rince, la sèche et on la remplit

à nouveau de benzène, afin de faire une mesure de contrôle et augmenter la précision de la mesure. Les différences ΔC_1 et ΔC_2 trouvées dans la première et la deuxième opération ne sont pas tout à fait égales, par suite de la diminution de température dans le thermostat résultant du séchage de la cellule de mesure (évaporation de l'éther de pétrole).

On prendra la valeur moyenne

$$\Delta C = \frac{\Delta C_1 + \Delta C_2}{2}$$

et $\Delta \varepsilon$ sera donné par la relation :

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta C}{C_L} \quad C_L = 5$$

Plusieurs mesures de $\Delta \varepsilon_s$ ont été faites et nous avons pris la moyenne de ces mesures.

Résultats expérimentaux pour le monochlorobenzène solution à 1%

1^{re} mesure :

$$\Delta C_1 = 23,17 - 19,94 = 3,23$$

$$\Delta C_2 = 22,88 - 19,94 = 2,94$$

$$\Delta C = \frac{3,23 + 2,94}{2} = 3,08$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta C}{C_L} = \frac{3,08}{5} = 0,616$$

$$\Delta \varepsilon_s = \frac{0,616}{0,01} = 61,6 \text{ peu différent de } 62$$

2^e mesure :

$$\Delta C = 2,84$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{2,84}{5} = 0,568$$

$$\Delta \varepsilon_s = \frac{0,568}{0,01} = 56,8 \text{ peu différent de } 57$$

3^e mesure :

$$\Delta C = 2,75$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{2,75}{5} = 0,55$$

$$\Delta \varepsilon_s = \frac{0,55}{0,01} = 55$$

La moyenne adoptée pour la valeur de $\Delta \varepsilon_s$ de la solution de monochlorobenzène à 1 % est :

$$\Delta \varepsilon_s = 58$$

Nous avons opéré de même avec des solutions à 1 % d'anisol et nitrobenzène et nous avons trouvé respectivement :

pour la solution d'anisol $\Delta \varepsilon_s = 42$,

pour la solution de nitrobenzène $\Delta \varepsilon_s = 332$.

Mesure des Δn_s

Ces mesures ont été faites, comme nous l'avons dit plus haut, avec un réfractomètre de Pulfrich, le liquide étant maintenu à température constante. Après avoir fait le zéro de l'appareil, on remplit la cuve du réfractomètre, nettoyée minutieusement avec de la benzine. Lorsque la température est stable, on la lit sur un thermomètre au 1/100^e de degré plongeant dans la cuve, on fait plusieurs mesures et l'on prend la moyenne des divers chiffres trouvés.

On vide ensuite la cuve, après l'avoir soigneusement séchée, on introduit la solution à 10 % du corps à étudier, du monochlorobenzène dans notre exemple. On fait également plusieurs mesures en ayant soin de noter la température au même moment. Des tables nous donnent la valeur de l'indice correspondant à l'angle lu.

Résultats trouvés pour la solution de monochlorobenzène :

<i>Benzine</i>	<i>Solution</i>
$i_D = 37^{\circ}55'$	$i_D = 37^{\circ}37'$
$n_D^{22^{\circ}75} = 1.49759$	$n_D^{22^{\circ}75} = 1.49994$
$n_D^{20^{\circ}} = 1.49940$	$n_D^{20^{\circ}} = 1.49929$

$$\Delta n_s = 0,0170$$

on a opéré de même avec des solutions à 10 % d'anisol et de nitrobenzène. Nous allons rassembler tous les résultats en un tableau.

$\Delta \epsilon_s$		Δn_s
Anisol	37	0,0150
	40 moyen. 42	moyen. 0,0150
	45	0,0151
Nitrobenzène	327	0,0376
	330 moyen. 330	0,0390 moyen. 0,037
	332	0,0346
Monochlorobenzène	62	0,0170
	55 moyen. 58	moyen. 0,0171
	57	0,0172

on porte les valeurs des $\Delta \epsilon_s$ et Δn_s trouvées dans la formule simplifiée donnant le moment.

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) M T$$

On obtient pour l'anisol et le monochlorobenzène par exemple

$$(1,2)^2 = (a \times 42 - b \times 0,0150) \times 108 \times 10^{-4} \times 297$$

$$(3,9)^2 = (a \times 330 - b \times 0,0370) \times 123 \times 10^{-4} \times 297$$

deux équations à deux inconnues, en les résolvant on obtient :

$$a = 0,013$$

$$b = 5,8$$

L'appareil utilisé aura donc comme constantes :

$$C_L = 5$$

$$a = 0,013$$

$$b = 5,8$$

CHAPITRE III

MESURE DES MOMENTS DIPOLAIRES DE DIVERS COMPOSÉS DE LA SÉRIE DU CYCLOHEXANE ET DE LA SÉRIE DU CYCLOPENTANE

Un des corps que nous avons le mieux étudié étant le cyclohexane carbonate de méthyle, nous le prendrons comme exemple. Ajoutons que pour toutes les substances étudiées nous avons opéré sur des solutions à 1 % pour les mesures de constantes diélectriques et à 10 % pour les mesures d'indices de réfraction. La concentration de 10 % est à préconiser pour obtenir des différences d'indice avec une approximation convenable.

Deux grandes causes d'erreur peuvent intervenir dans les mesures des constantes diélectriques :

- 1^o la température,
- 2^o le séchage du condensateur de mesure entre chaque opération.

Nous avons maintenu l'ensemble de l'appareil dans une grande cage à une température voisine de 20°. En outre le condensateur de mesure L, était maintenu à une température fixe dans un vase de DEWAR. Entre chaque mesure la cellule a été nettoyée à l'éther de pétrole et séchée soigneusement. Ce séchage est absolument essentiel, la moindre trace d'éther pouvant être la cause d'erreurs grossières.

Nous donnons ci-dessous les principaux résultats obtenus groupés en un tableau, les pouvoirs inducteurs spécifiques étant déterminés à 1/10^e de millimètre et les différences d'indice à une unité de la 4^e décimale.

Tableau 1

CYCLOHEXANE CARBONATE DE MÉTHYLE



Liquide en expérience dans la cellule de mesure	Graduations lues sur le condensateur P	Différence entre la capacité de la cellule L remplie de solvant et de solution	Différence entre constante diélectrique de la solution et du solvant
Benzène pur	24,30	$\Delta C_1 = 24,30 - 21,46 = 2,84$	$\Delta \epsilon = \frac{\Delta C}{C_L} = \frac{2,85}{5} = 0,57$
Solution à 1%	21,46	$\Delta C_2 = 24,32 - 21,46 = 2,86$	
Benzène pur	24,32	$\Delta C = \frac{\Delta C_1 + \Delta C_2}{2} = 2,85$	$\Delta \epsilon_S = \frac{0,57}{0,01} = 57$
Indice de Réfraction			
	i	n_D^{20}	Différence entre indice de réfraction de la solution et du solvant
Benzène	37° 29'	1,50024	
Solution à 10%	38° 20'	1,49567	

Valeur du Moment

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_S - b \Delta n_S) M T$$

en Debye

$$\mu^2 = (0,013 \times 57 - 5,8 \times 0,0457) \times 293 \times 142 \times 10^{-4}$$

$$\mu = 1,40$$

Tableau II

SÉRIE DU CYCLOPENTANE CARBONATE



	Différence entre la capacité de I, remplie de solvant et de solution	Différence entre constante diélectrique de la solution et du solvant	Différence entre indice de réfraction de la solution et du solvant	Moment permanent
Cyclopentane carbonate de méthyle	$\Delta C = 3,76$ $\Delta C = 3,74$ $\Delta C = 3,89$ $\Delta C = 3,83$ moyenne $\Delta C = 3,80$	$\Delta \epsilon_s = 75$ $\Delta \epsilon_s = 74$ $\Delta \epsilon_s = 77$ $\Delta \epsilon_s = 76$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 75$	$\Delta n_s = 0,0467$ $\Delta n_s = 0,0490$ moyenne $\Delta n_s = 0,0478$	$\mu = 1,6$
Cyclopentane carbonate d'éthyle	$\Delta C = 2,78$ $\Delta C = 2,67$ $\Delta C = 2,78$ moyenne $\Delta C = 2,74$	$\Delta \epsilon_s = 54,2$ $\Delta \epsilon_s = 53,4$ $\Delta \epsilon_s = 55$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 54$	$\Delta n_s = 0,0532$	$\mu = 1,28$
Cyclopentane carbonate de propyle	$\Delta C = 2,41$ $\Delta C = 2,56$ $\Delta C = 2,50$ moyenne $\Delta C = 2,49$	$\Delta \epsilon_s = 0,48$ $\Delta \epsilon_s = 0,51$ $\Delta \epsilon_s = 0,50$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 50$	$\Delta n_s = 0,0536$ $\Delta n_s = 0,0548$ moyenne $\Delta n_s = 0,0542$	$\mu = 1,21$

Tableau III

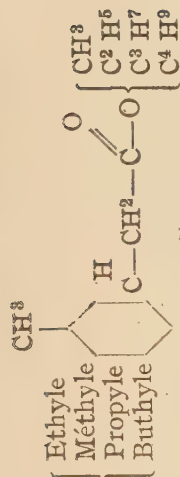
SÉRIE DU CYCLOHEXANE CARBONATE DE



	Différence entre la capacité de L, remplie de solvant et de solution	Différence entre constante diélectrique de la solution et du solvant	Différence entre indice de réfraction de la solution et du solvant	Moment permanent
Cyclohexane carbonate de méthyle	$\Delta C = 2,85$ $\Delta C = 2,86$ $\Delta C = 2,85$ moyenne $\Delta C = 2,85$	$\Delta \epsilon_s = 57$ $\Delta \epsilon_s = 57,2$ $\Delta \epsilon_s = 57$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 57$	$\Delta n_s = 0,0448$ $\Delta n_s = 0,0460$ $\Delta n_s = 0,0457$ moyenne $\Delta n_s = 0,045$	$\mu = 1,4$
Cyclohexane carbonate d'éthyle	$\Delta C = 2,50$ $\Delta C = 2,45$ moyenne $\Delta C = 2,47$	$\Delta \epsilon_s = 50$ $\Delta \epsilon_s = 49$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 50$	$\Delta n_s = 0,0493$ $\Delta n_s = 0,0503$ moyenne $\Delta n_s = 0,050$	$\mu = 1,2$
Cyclohexane carbonate de propyle	$\Delta C = 2,08$ $\Delta C = 2,15$ $\Delta C = 2,25$ moyenne $\Delta C = 2,15$	$\Delta \epsilon_s = 42$ $\Delta \epsilon_s = 43$ $\Delta \epsilon_s = 45$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 44$	$\Delta n_s = 0,0485$ $\Delta n_s = 0,0535$ $\Delta n_s = 0,0533$ moyenne $\Delta n_s = 0,0530$	$\mu = 1,1$

Tableau IV

MÉTHYL CYCLOHEXANE ACÉTATE DE



	Différence entre la capacité de L rempissage de solvant et de solution	Différence entre constante diélectrique de la solution et du solvant	Différence entre indice de réfraction de la solution et du solvant	Moment permanent
Méthyl cyclohexane acétate de méthyle E _{b27} = 109° n ₂₅ = 1,4456 d ₂₅ = 0,9434	Δ C = 2,39 Δ C = 2,34 moyenne Δ C = 2,36	Δ ε _S = 4,78 Δ ε _S = 46,8 moyenne Δ ε _S = 47,3	Δ n _S = 0,0523	μ = 1,25
Méthyl cyclohexane acétate d'éthyle E _{b27} = 121 n ₂₅ = 1,44363 d ₂₅ = 0,9273	Δ C = 2,24 Δ C = 2,31 moyenne Δ C = 2,27	Δ ε _S = 44,8 Δ ε _S = 46 moyenne Δ ε _S = 45	Δ n _S = 0,0554	μ = 1,21
Méthyl cyclohexane acétate de propyle E _{b27} = 134 n ₂₅ = 1,4465	Δ C = 1,91 Δ C = 1,88 moyenne Δ C = 1,89	Δ ε _S = 38,2 Δ ε _S = 38 moyenne Δ ε _S = 38	Δ n _S = 0,0554	μ = 1,1
Méthyl cyclohexane acétate de butyle E _{b27} = 143 n ₂₅ = 1,4455 d ₂₅ = 0,9020	Δ C = 1,98 Δ C = 2,00 moyenne Δ C = 1,99	Δ ε _S = 39,5 Δ ε _S = 40 moyenne Δ ε _S = 40	Δ n _S = 0,0577	μ = 1,0

Tableau 1

ÉPOXYDES DE LA SÉRIE DU CYCLOHEXANE ET DU CYCLOPENTANE

	$\Delta C = 6,38$ $\Delta C = 6,32$ moyenne $\Delta C = 6,35$	$\Delta \epsilon_S = 124$ $\Delta \epsilon_S = 126$ moyenne $\Delta \epsilon_S = 125$	$\Delta n_S = 0,0515$	$\mu = 1,8$
	$\Delta C = 4,95$ $\Delta C = 4,99$ moyenne $\Delta C = 4,97$	$\Delta \epsilon_S = 99$ $\Delta \epsilon_S = 99,8$ moyenne $\Delta \epsilon_S = 99$	$\Delta n_S = 0,0385$ $\Delta n_S = 0,0402$ moyenne $\Delta n_S = 0,0393$	$\mu = 1,7$
	$\Delta C = 6,01$	$\Delta \epsilon_S = 100$	$\Delta n_S = 0,0429$ $\Delta n_S = 0,0426$ moyenne $\Delta n_S = 0,0427$	$\mu = 1,8$
	$\Delta C = 5,09$ $\Delta C = 4,96$ moyenne $\Delta C = 4,90$	$\Delta \epsilon_S = 101$ $\Delta \epsilon_S = 95$ moyenne $\Delta \epsilon_S = 98$	$\Delta n_S = 0,0389$ $\Delta n_S = 0,0389$ moyenne $\Delta n_S = 0,0389$	$\mu = 1,8$
	$\Delta C = 4,29$ $\Delta C = 4,18$ moyenne $\Delta C = 4,23$	$\Delta \epsilon_S = 85,8$ $\Delta \epsilon_S = 83,6$ moyenne $\Delta \epsilon_S = 84,7$	$\Delta n_S = 0,0482$ $\Delta n_S = 0,0463$ moyenne $\Delta n_S = 0,0472$	$\mu = 1,6$

Calcul d'erreur

Nous allons calculer l'erreur faite sur la mesure du moment dipolaire ainsi obtenu. Reprenons la formule donnant ce moment :

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) M T$$

formons la dérivée

$$2 \mu \delta \mu = a M T d (\Delta \epsilon_s) + b \delta (\Delta n_s) M T$$

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta C}{C_L} \text{ donc } \delta (\Delta \epsilon) = \delta \frac{\Delta C}{C_L} = \frac{1}{C_L} \delta \Delta C + \frac{\Delta C}{C_L^2} \delta (\Delta C_L)$$

$$\delta (\Delta n) = \delta (n)_{\text{benzine}} + \delta (n)_{\text{solution}}$$

dans le cas du cyclohexane carbonate de méthyl nous avons :

$$\delta (\Delta \epsilon) = 0,03 \quad \delta \Delta \epsilon_s = 3$$

les différences d'indice de réfraction étant évaluées à la 4^e décimale :

$$\delta \Delta n = 0,0002 \quad \delta \Delta n_s = 0,002$$

D'où

$$\delta \mu = 0,07$$

On ne peut donc assurer que la 2^e décimale à 7 unités près, pratiquement on n'est sûr que de la première décimale.

CHAPITRE IV

LIMITES D'APPLICATION DE L'APPAREIL

Après avoir étudié les esters cyclopentaniques et cyclohexaniques, nous avons voulu à l'aide du même appareil mesurer le pouvoir inducteur spécifique et par suite le moment permanent des acides correspondants, en particulier nous avons eu à notre disposition :

acide méthyl 2 cyclohexane carbonique ($\rho = 0,84$)

son isomère ($\rho = 1,90$)

acide méthyl 4 cyclohexane carbonique

produits qui nous ont été fournis également par le Laboratoire de Monsieur le Professeur MOUSSERON.

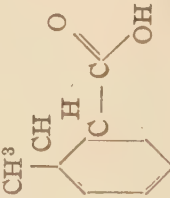
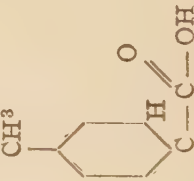
Mais dans ce cas, nous nous sommes heurtés à des difficultés. La formule simplifiée, adoptée plus haut, qui avait pu jusque là nous servir à calculer le moment dipolaire des corps étudiés, ne paraît plus pouvoir être appliquée. Nous avons fait plusieurs séries d'essais, nous avons toujours trouvé des $\Delta \epsilon_s$ non seulement bien inférieurs à ceux trouvés pour les corps étudiés jusqu'ici, mais encore ces valeurs, portées dans la formule, donnait des résultats négatifs.

Nous avons essayé alors d'augmenter la concentration des solutions servant à la mesure du pouvoir inducteur spécifique, en particulier nous avons utilisé des solutions à 5 %, mais les résultats n'ont pas été meilleurs.

Nous avons alors pensé que notre formule simplifiée n'était pas applicable à tous les corps et que les approximations faites pour obtenir cette formule pratique limitaient

Tableau VI

ACIDES CYCLOHEXANIQUES

	Différence entre la capacité de L, remplie de solvant et de solution	Différence entre constante diélectrique de la solution et du solvant	Différence entre l'indice de réfraction de la solution et du solvant	
acide méthyl 2. cyclohexane carbonique $\rho = 0,84$ 	$\Delta C = 0,46$ $\Delta C = 0,54$ moyenne $\Delta C = 0,50$	$\Delta \epsilon_s = 9$ $\Delta \epsilon_s = 10$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 9,5$	$\Delta n_s = 0,0404$ La différence des pis $\epsilon_{12} - \epsilon_1$	$(0,013 \times 9,5) = 0,1235$ $(5,8 \times 0,0404) = 0,234$ $(a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) < 0$
Acide méthyl 2. cyclohexane carbonique $\rho = 1,90$	$\Delta C = 0,44$ $\Delta C = 0,54$ moyenne $\Delta C = 0,49$	$\Delta \epsilon_s = 8$ $\Delta \epsilon_s = 10$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 9,0$	$\Delta n_s = 0,0423$	Solution-solvant est trop faible
Acide méthyl 4 cyclohexane carbonique 	$\Delta C = 0,33$ $\Delta C = 0,32$ moyenne $\Delta C = 0,32$	$\Delta \epsilon_s = 6,6$ $\Delta \epsilon_s = 6,5$ moyenne $\Delta \epsilon_s = 6,5$	$\Delta n_s = 0,0436$	

le domaine d'application de l'appareil et nous avons essayé de chercher dans quelles conditions cette formule pouvait être utilisée.

Reprenons la formule donnée précédemment :

$$P_p = \frac{1}{C_2} (P - P' - \Delta P_e \frac{P'}{P'_E}) + p_e^2 \frac{P'_p}{P'_e}$$

que nous avons écrite sous la forme plus simple

$$P_p = \frac{1}{C_2} (P - P' - \Delta P_e)$$

Pour justifier les approximations faites indiquons que :

1° p_e^2 , polarisation électronique du corps dissous doit être voisine de p_e^1 polarisation électronique du solvant,

2° P' polarisation totale du solvant doit être voisine de P'_E , polarisation électronique du solvant,

3° ΔP_e doit être petit par rapport à $P - P'$,

p_e dépendant de l'indice de réfraction, la première condition est satisfaite, si les corps étudiés et le solvant ont des indices de réfraction voisins, ce qui est réalisé dans presque tous les cas.

La deuxième condition est également toujours remplie, le solvant adopté étant le benzène; en effet :

$$P' = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d'} \quad P'_e = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{d_1}$$

et ϵ_1 étant très voisin de n_1^2 , puisque le solvant est non polaire, P' et P'_e sont très peu différents.

Enfin la troisième condition n'est au contraire pas forcément satisfaite. Voyons dans quelles conditions cette approximation peut être tolérée. La formule

$$\mu^2 = (a \Delta \epsilon_s - b \Delta n_s) M T$$

n'est valable que si

$$a \Delta \epsilon_s \geq b \Delta n_s$$

$$\Delta \epsilon_s \geq \frac{b}{a} \Delta n_s$$

avec le benzène comme solvant on a :

$$\Delta \epsilon_s \geq \frac{5,8}{0,013} \Delta n_s$$

$$\Delta \epsilon_s \geq 446 \cdot \Delta n_s$$

or Δn_s est égal en moyenne à 0,045

$$\Delta \epsilon_s \geq 446 \times 0,045 (= 20,07)$$

$$\Delta \epsilon_s \geq 20$$

les solutions étant faites à 1 % $\Delta \epsilon$ doit être $\geq$ à 0,20

$$\Delta C = 5 \Delta \epsilon$$

D'où :

$$\Delta C \geq 1$$

Il faut donc que la différence des capacités des solutions du corps étudié et du solvant soit au moins égale à 1.

Il conviendrait dans une étude plus poussée de reprendre les mesures des pouvoirs inducteurs spécifiques avec d'autres solvants. Ou bien encore on pourrait opérer avec des solutions de différentes concentrations et extrapoler la courbe

$$P_{is} \text{ du corps dissous} = f(c)$$

ou encore élever la tangente à la courbe :

$$P_{is} \text{ solution} = f(c)$$

au point où $C = 0$ jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe $C = 1$. C'est ce que nous n'avons pas eu malheureusement le temps de faire.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

Le cyclohexane fait partie des molécules simples de structure symétrique, telles que méthane, hexane, décaline, benzène, naphthalène, pour lesquelles le moment dipolaire est nul. Mais si, sur ces molécules, on remplace un hydrogène par un autre atome ou un groupe atomique, le mono-dérivé obtenu est dissymétrique; on a créé une dissymétrie électrique et le moment résultant est différent de zéro.

Comme d'autre part, pour une même famille de corps, les hydrocarbures aliphatiques par exemple, le moment du monodérivé est à peu près constant, quelle que soit la longueur ou la ramification de la chaîne, on a attribué au substituant toute la valeur du moment. On a pu parler ainsi d'un « moment de liaison » qui a pu être évalué pour des dérivés halogénés, nitrosés, aminés, sulfocyanés, etc.

Avec les alcools gras saturés primaires ou secondaires, le moment est également indépendant du

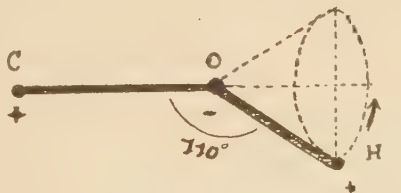


Fig. 1.

nombre d'atomes de carbone de la chaîne; on admet la valeur moyenne 1,7 D pour le moment du groupe C-OH.

Mais ici intervient la complication due aux valences de l'oxygène qui, on le sait, font un angle de 110° environ. Aussi doit-on représenter le groupe C-OH selon le schéma (fig. 1).

Comme on est en droit de supposer la liaison mobile, H peut décrire un angle solide ayant son sommet du côté de

l'oxygène. On peut ainsi expliquer que dans le cas des alcools, le moment reste presque constant lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge, l'angle des valences de l'oxygène n'étant nullement affecté par la chaîne carbonée.

Lorsqu'on passe aux acides et aux esters, on a en réalité deux groupes polaires dans le groupement fonctionnel.

Mais l'attraction entre le groupe alkyle (OH) et le groupe carbonyle (CO) est très forte. Ces moments ayant une position anti-parallèle, ils paraissent ainsi bloqués et il ne reste que le moment vectoriel résultant. C'est ce que montre le cas de l'acide formique dont le moment est la différence vectorielle des moments constituants CO et OH.



Fig. 2.

C'est pourquoi on peut considérer du point de vue polarisation, les acides et les esters comme des monodérivés.

Tout d'abord notons que les acides ne se comportent pas comme les monodérivés halogénés ou les alcools, leur moment semble diminuer au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. Nous disons semble diminuer, parce que les résultats, donnés par les différents auteurs, sont loin de concorder; mais si l'on prend les valeurs données par un même auteur pour différents acides, la relation indiquée paraît se vérifier. Avec les esters, on constate que la nature de l'alcool ne semble pas influencer le moment de la molécule. Pour toute une série d'esters de même acide mais d'alcools différents, le moment ne varie sensiblement pas.

μ en D

Acide formique	1,30	Formiate isobutyle ...	1,93
Formiate d'éthyle	1,93	» amyle	1,93
» propyle	1,93	» menthyle ...	2,05

Moyenne: 1,95

μ en D		μ en D	
Acide acétique	0,90	Ac. propionique	0,70
Acétate méthyle	1,70	Propionate de méthyle	1,70
» éthyle	1,80	» éthyle . . .	1,80
» propyle (n) . . .	1,85	» propyle (n)	1,80
» butyle (n) . . .	1,88	» butyle (n).	1,80
» isobutyle	1,87	» bornyle . . .	1,84
» menthyle	1,82	» menthyle	1,85
Moyenne: 1,82		Moyenne: 1,79	

Remarquons toutefois que si l'on prend les moyennes des esters d'un même acide on constate que ces valeurs moyennes diminuent, alors que le nombre d'atomes de carbone augmente chez les acides.

Avec les esters de l'acide benzoïque où le groupement carbonyle est rattaché au noyau benzénique, donc voisin de la liaison $C = C$ on trouve un moment différent, plus élevé que celui de leurs isomères qui sont des esters d'acides aliphatiques, pour lesquels le groupement CO est plus éloigné du noyau benzénique. Les exemples du benzoate de méthyle et d'éthyle d'une part et les acétates et propionate de phényle, d'autre part, sont typiques :

Benzoate de méthyle	1,90D	Acétate de Phényle . .	1,50
Benzoate d'éthyle . . .	1,90	Propionate de Phényle	1,58

Si nous avons rappelé ces faits, c'est que nous trouvons leur écho dans nos résultats avec les esters cyclohexaniques.

a) Esters des acides cyclopentane et cyclohexane carbonique

Tout d'abord remarquons que les moments des esters méthylique, éthylique et propylique des acides cyclohexane carbonique sont assez voisins; peut-être peut-on tout au plus ici noter une valeur un peu plus élevée pour le premier terme

de la série. Ce fait est d'ailleurs légèrement plus marqué chez les esters de l'acide cyclopentane carbonique. Les esters des acides méthyl-cyclohexane acétique ont, par contre, des moments très peu différents les uns des autres, la nature de l'alcool ne paraît ici jouer aucun rôle. D'ailleurs les différences ne sont marquées que chez les dérivés méthylés de chacun des groupes étudiés; au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone de l'alcool augmente, le moment diminue légèrement et tend plus ou moins asymptotiquement vers une valeur constante qui paraît être égale à 1.

Nous n'avons pas malheureusement pu déterminer le moment des acides correspondants mais on connaît le moment de l'acide cyclohexane carbonique qui est égal à 0,90.

Si nous prenons les moments de quelques acides gras ou aromatiques en solution benzénique (en opérant sur la vapeur, on trouve des chiffres différents assez élevés) selon la technique que nous avons nous-même utilisée pour nos esters, on constate que, sauf pour l'acide formique, le moment des acides oscille entre 0,7 et 1.

Acide formique	1,30	Acide butyrique	0,75
Acide acétique	0,90	Acide isoamylique . . .	0,70
Acide propionique . . .	0,70	Acide benzoïque	1

Nous pourrions donc sans grande erreur, étant donné surtout que l'acide cyclohexane carbonique donne un moment égal à 0,90 admettre cette même valeur pour les acides méthyl cyclohexane acétique et cyclopentane carbonique.

Ainsi pour les esters de ces acides, la dissymétrie électrique maximum serait obtenue avec le dérivé méthylé; avec l'alourdissement de la chaîne latérale, il semble se produire une compensation, le moment résultant tendant vers celui de l'acide.

La dissymétrie électrique des esters étudiés est donc surtout due à la fonction acide; si nous considérons le moment du groupement acide, comme la résultante des moments du groupe alkyle et carbonyle, moments faisant entre eux

un certain angle w , on doit admettre que dans les esters cet angle augmente avec l'alourdissement de la chaîne latérale R, tendant vers la valeur de l'angle formé par l'acide, l'angle étant minimum avec le dérivé méthylé.

Le phénomène est particulièrement net avec les esters de l'acide cyclopentanique. On peut penser que le noyau étant

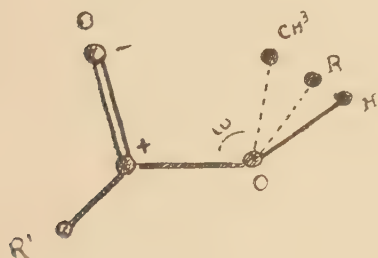


Fig. 3

plan, la dissymétrie est accusée au maximum, tandis que le noyau cyclohexanique pouvant exister sous les deux formes « en baignoire » et en « fauteuil », on n'obtient qu'une moyenne des moments extrêmes.

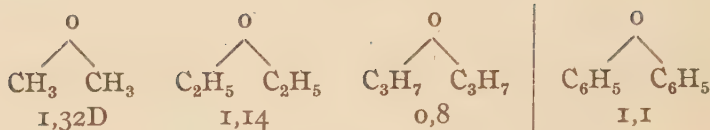
En ne considérant parmi les esters étudiés que les dérivés méthylés pour les-

quels la dissymétrie électrique est maximum, on voit que le moment minimum est fourni par le dérivé de l'acide cyclohexane acétique. Il semble que l'on se trouve ici devant un phénomène analogue à celui présenté par les esters de l'acide benzoïque, et ceux isomères des acides aliphatiques : avec le cyclohexane acétate de méthyle, le groupement carbonyle est plus éloigné du noyau que dans le cas des cyclohexanes et cyclopentanes carbonates de méthyle.

b) Epoxycyclanes

Passons maintenant aux époxydes.

Pour ces éthers oxydes, c'est probablement l'oxygène avec ses deux valences non linéaires, qui entraîne la dissymétrie électrique; on ne pourrait pas en effet expliquer que des molécules symétriques telles que les éthers diméthylque, diéthylque, dipropylique aient des moments différents de zéro.



D'ailleurs cet angle de valence doit varier puisque le moment diffère selon l'hydrocarbure fixé à l'oxygène. Comme chez les éthers oxydes aliphatiques le moment diminue alors que la chaîne hydrocarbonée s'allonge, il faut admettre qu'il y a ouverture de l'angle de valence avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone puisque le moment diminue. D'autres raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette diminution du moment; ainsi on a pu dire que les chaînes hydrocarbonées se repoussent et allongent la molécule ce qui revient à exprimer d'une façon imagée, l'ouverture d'angle de valence. On a encore pensé à une diminution de la mobilité des liaisons mobiles. Peu importe, le fait est assez net : l'allongement de la chaîne hydrocarbonée fait tendre la molécule vers une symétrie électrique linéaire.

Par contre, lorsque les chaînes hydrocarbonées rattachées à l'oxygène ne sont plus libres, mais liées entre elles, l'oxygène se trouve dans un anneau où la tension s'exerce au maximum. C'est ainsi que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ont des moments élevés voisins de 2 :

oxyde d'éthylène	1,90 D
oxyde de propylène	1,88

soit des valeurs presque égales au double des moments des éthers oxydes non cyclisés.

Dans les époxydes cyclaniques que nous avons étudiés avec MM. CANALS et MOUSSERON, quelle que soit la position de l'anneau oxygéné, par rapport au noyau, on trouve toujours une valeur du moment, voisine de celle du moment de l'oxyde d'éthylène. Ainsi l'influence du noyau, qu'il s'agisse du cyclopentane, du cyclohexane ou même du méthylcyclohexane est à peu près nulle; seul le noyau oxygéné con-

tribue à la dissymétrie électrique *et celle-ci est si nettement accusée par l'oxygène, que la place et le mode de liaison avec le noyau hydrocarboné sont presque sans importance.*

En rapprochant les valeurs trouvées pour ces époxydes, de celles indiquées par d'autres auteurs pour les oxydes d'éthylène et de propylène (les seules que nous ayons pu relever dans les tables de constantes portant des déterminations pour plus de 1500 substances organiques) on peut dire que la valeur caractéristique du groupe époxyde est de 1,8 D.

Toutefois nous ne pouvons pas ne pas signaler la différence assez sensible existant entre l'époxyde 1,2 et 3,4 méthylcyclohexanique. L'influence de CH_3 , lorsque ce substituant est assez éloigné du cycle oxygéné, paraît s'opposer à la dissymétrie provoquée par le groupe oxygéné. Ce fait peut être rapproché de ceux que l'on observe avec les dérivés bisubstitués : avec des substituants de même nature ou, si de nature différente, de même signe (comme Cl et NO_2), c'est le dérivé ortho qui donne le moment le plus élevé et présente donc une dissymétrie électrique maximum.

DEUXIEME PARTIE

SPECTRES RAMAN

CHAPITRE PREMIER

Généralités

Le phénomène optique connu sous le nom d'effet Raman est un effet secondaire de la diffusion moléculaire de la lumière par les milieux matériels.

Un milieu matériel transparent, éclairé par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence N_0 , devient le siège d'une émission de lumière; dans une direction normale au faisceau incident l'analyse spectrale permet d'observer :

1° *Un phénomène principal* : existence de la radiation de fréquence excitatrice N_0 , réémise par diffusion moléculaire, entourée d'un spectre continu d'intensité et d'étendue variables suivant les liquides.

2° *Un phénomène secondaire* : émission de nouvelles radiations moins intenses que les précédentes et que la diffusion moléculaire ne permet pas de prévoir. Les fréquences de ces radiations nouvelles ont pour valeur :

$$N_0 \pm n_1, \quad N_0 \pm n_2, \quad N_0 \pm n_3 \dots \quad N_0 \pm n_j$$

L'émission de ces radiations secondaires constitue l'effet Raman. Leur ensemble constitue le spectre Raman du milieu. Nous exprimerons ces fréquences en nombre d'ondes au centimètre, en prenant l'inverse de la longueur d'onde dans le vide exprimée en centimètres.

L'effet Raman a été étudié dans le sens de la lumière incidente (effet longitudinal) mais généralement perpendiculairement au faisceau éclairant (effet transversal).

On obtient deux spectres symétriques au point de vue des fréquences, mais dissymétriques si l'on considère les intensités.

Les intensités des raies positives : $N_0 + n_1$, $N_0 + n_2$ sont toujours plus faibles que les intensités des raies négatives correspondantes $N_0 - n_1$, $N_0 - n_2$. Le rapport des intensités est indépendant de la nature du milieu émetteur; il décroît très vite avec n . Il est donné par la formule :

$$i = e^{\frac{-hc}{KT}} n_j$$

h = constante de PLANCK,

K = constante de BOLTZMANN,

T = température absolue.

Les raies du spectre positif ne sont en général pas étudiées car elles ne donnent sur la constitution moléculaire aucun renseignement de plus que les raies négatives, qui apparaissent toujours avec plus d'intensité.

Ces fréquences caractérisent le milieu considéré. Si le milieu est un mélange chimique, chaque type moléculaire produit un spectre Raman comme s'il était seul et on observe pour les molécules simples la superposition des spectres des constituants.

Les conditions physiques sont presque sans action sur l'effet Raman.

La température a également une influence très faible.

Le nombre des molécules atteintes par le rayonnement, c'est-à-dire la densité du milieu détermine uniquement l'intensité des raies Raman.

Les intensités relatives sont indépendantes de la fréquence excitatrice, mais l'intensité de l'ensemble du phénomène ou l'intensité de l'une quelconque des raies Raman n'est pas indépendante de l'excitation. En première approximation, on

peut admettre qu'elle augmente avec la quatrième puissance de la fréquence émise ($N_0 - n_j$) comme celle de la diffusion moléculaire.

Théorie de l'effet Raman

On peut interpréter en partie l'effet Raman par la théorie électromagnétique classique qui permet d'expliquer la diffusion moléculaire; en effet si l'on fait subir une vibration forcée de fréquence N_0 correspondant à la lumière excitatrice, à un système exécutant déjà une vibration propre de fréquence n_j on obtient le phénomène de battement, c'est-à-dire les vibrations de fréquence $N_0 + N_j$.

Cette théorie rend compte de la polarisation des raies Raman, mais elle ne permet pas d'expliquer toutes les particularités du phénomène.

La théorie quantique est beaucoup plus satisfaisante. Elle permet d'expliquer la présence de raies positives et de raies négatives. La lumière incidente cède à la molécule qu'elle rencontre, un certain quantum d'énergie, la lumière diffusée par cette molécule aura une longueur d'onde plus grande, et l'on obtient une raie négative $N_0 - n$.

Dans certains cas, la molécule peut céder de l'énergie au quantum incident qui sera donc diffusé avec une longueur d'onde inférieure, et l'on aura alors une raie positive $N_0 + n$.

La théorie quantique élémentaire de l'effet Raman rend mieux compte que la théorie classique du rapport entre les intensités des raies positives et négatives, mais non de la polarisation.

Application des spectres Raman à l'analyse chimique

Les spectres Raman donnent de précieux renseignements sur la nature des milieux qui les produisent et sur leurs constitutions moléculaires.

Ils permettent : soit l'identification d'un corps de spectre déjà connu, la vérification de la pureté d'un produit, soit l'analyse de mélanges, la distinction entre certains isomères stéréochimiques, la découverte de constituants nouveaux.

Mais l'effet Raman contribue de plus à l'étude de la constitution moléculaire déjà étudiée par bien des voies.

Les molécules peuvent donner lieu à trois types de mouvement ou de déformation possibles :

- 1^o les rotations de la molécule toute entière,
- 2^o les vibrations des atomes constituant la molécule qui les joint,
- 3^o les vibrations dites électroniques qui correspondent à des modifications de l'édifice électronique. A chacun de ces états correspond une zone de longueur d'onde ; au spectre de rotation pure : l'infra-rouge éloigné, aux vibrations électroniques correspondent des spectres de bandes complexes dans le visible ou l'ultraviolet.

Ce sont les fréquences de vibration qui jouent le rôle principal dans l'effet Raman et dans le proche infra-rouge.

Appareil

Nous avons utilisé un spectrographe ouvert à $\frac{f}{3}$ donnant une dispersion linéaire de 20 à 50 unités Å au millimètre entre les radiations 5000 et 4000. La source de lumière est une lampe en quartz à vapeur de mercure survoltée. L'intervalle spectral observé est compris entre 4080 et 5100 Å. Les mesures sont faites au moins à 1 Å près.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous donnons ci-contre les résultats trouvés sous forme de tableaux. Les fréquences Raman sont exprimées en cm^{-1} et nous donnons pour chacune d'elles leur intensité relative avec la notation suivante :

ff = très faible; f = faible; Ff = moyen; F = forte; FF = très forte, représentant les valeurs chiffrées de 1 à 10 :

ff = 1 à 2; f = 3 à 4; Ff = 5; F = 6 à 8; FF = 9 à 10. la lettre l étant ajoutée pour les raies floues.

CHAPITRE III

CONCLUSIONS

a) Esters de l'acide cyclopentane carbonique.

On retrouve dans les trois spectres les mêmes raies caractéristiques des divers groupements atomiques.

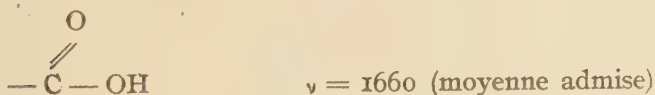
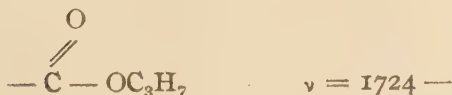
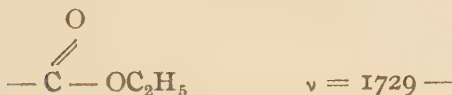
Dans la région 800 la raie de vibration C—C augmente de fréquence en passant du dérivé méthylé au dérivé propylé.

$$—CH_3 = 837 \text{ cm}^{-1}$$

$$—C_2H_5 = 862$$

$$—C_3H_7 = 886$$

Une observation analogue peut être faite avec la raie C=O de la fonction ester (moyenne admise 1735); toutefois ici la fréquence de la raie caractéristique diminue avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool ayant servi à l'estérification.



Si nous comparons les spectres des méthyl 3 cyclopentane, carbonate de méthyl et d'éthyl, dans le dernier seulement on trouve une raie 1661 qui paraît devoir signaler la présence d'une double liaison. Est-ce une impureté? ou bien faut-il admettre une raie nouvelle dans la région 1660 pour cet ester comme PEYCHES l'a trouvé dans les sels ionisés d'acides-alcools? Ici notons que les deux isomères méthylés ($[\alpha]_{546} = 44,77$ et $[\alpha]_{546} = -6,80$) donnent 1738 cm^{-1} pour la raie $\text{C} = \text{O}$ tandis que chez le dérivé éthylé on observe une fréquence plus faible : 1733 .

En ce qui concerne les deux isomères méthylés il n'y a pas de grandes différences entre les deux spectres et il paraît à peu près impossible de les caractériser par cette méthode physique. Signalons toutefois que dans la région 800-1000 il y a des différences de fréquence et surtout d'intensité. En prenant comme base de comparaison la raie 993 qui est forte dans les deux cas et en la faisant égale à 10 on peut évaluer relativement les intensités des raies de cette région;

(827 (1); 925 (5); 993 (10) pour le dérivé $[\alpha]_{546} = 44,77$
(837 (4); 925 (1); 993 (10) pour le dérivé $[\alpha]_{546} = 6,80$

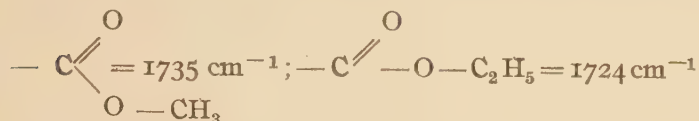
les intensités des deux premières raies sont inversées. Reconnaissons que le chimiste tient là un bien faible moyen de différenciation; le pouvoir rotatoire spécifique est dans ce cas bien autrement intéressant.

b) *Esters de l'acide cyclohexane carbonique.*

Voyons maintenant les esters de l'acide cyclohexane carbonique.

Nous avons étudié surtout les dérivés de l'acide méthyl 3 ou 4 cyclohexane carbonique. Le spectre Raman du cyclohexane carbonate de méthyle a été donné, partiellement, par Mlle CAUQUIL et M. CALAS; nous avons essayé d'obtenir les spectres des dérivés éthylés et propylés, mais seul le dérivé

éthylé nous a fourni un cliché convenable. Nous ne pouvons donc pas faire ici des remarques comparables à celles faites avec les dérivés cyclopentaniques, sauf pourtant en ce qui concerne la raie du groupement $C=O$ de la fonction ester. Le dérivé méthylé donne encore ici pour $C=O$ une fréquence plus grande que dans le dérivé éthylé.



Ajoutons que la vibration 1735 reste sans changement dans le cyclohexane carbonate de méthyle; la substitution méthyl 3 ou 4 dans ces esters est donc sans influence.

Comme pour les dérivés cyclopentaniques, nous avons cherché à différencier optiquement les deux isomères méthyl 3 cyclohexane carbonate de méthyle.

Là encore, il n'y a pas grande différence entre les deux spectres, sauf également dans la région 800-1000. En donnant la valeur 10 à l'intensité de la raie 993 on peut chiffrer les intensités des raies de cette région de la façon suivante:

778 (7); 949 (5); 973 (5); 993 (10)
pour le dérivé (α) 546 = + 2°48,

778 (7); 896 (1); 949 (1); 993 (10),
pour le dérivé (α) 546 = — 6°15.

Seules deux raies sur quatre sont nettement moins intenses dans le stéréoisomère lévogyre, que dans le dextrogyre; en outre, ces deux raies ont des fréquences différentes dans les deux dérivés.

Nous avons également obtenu les spectres Raman d'une série de dérivés cyclohexéniques en particulier les méthyl 4 cyclohexène 1, acétate de méthyle, éthyle, propyle 2. Ces spectres Ramans ne pouvaient présenter d'intérêt que pour quelques raies seulement; celles caractérisant la liaison $C=C$ et $C=O$; la fréquence de la vibratoin $C=C$ augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool estérifié, tandis qu'en même

Cyclopentane carbonaté d. méthyle	Cyclopentane carbonaté d'éthyle	Cyclopentane carbonaté de propyle	Méthyl 3 cyclopentane carbonaté d. méthyle [α] ₅₄₆ = -- 44,77	Méthyl 3 cyclopentane carbonaté d. méthyle [α] ₅₄₆ = -- 6,80	Méthyl 3 cyclopentane carbonaté d'éthyl
141 ff 337 ff 404 ff		131 f			
749 f 803 f			404 f 540 f 605 f	605 f	605 f 700 ff
837 Ff 896 Ff 949 ff 993 F 1717 Ff 1098 f1	862 Ff	886 Ff	827 ff (1)	837 Ff (4) 925 ff (1) 993 Ff (10)	993 F 1041 ff1 1112 f1 1188 f bande 1292 f1
1188 F1	1031 f	1031 f 1108 f 1188 Ff1 1278 f1	1112 Ff1 1196 Ff1 1292 f 1362 ff 1455 F	1112 Ff1 1188 Ff 1292 f 1362 ff 1455 F	1455 F 1661 f 1733 f
1306 ff1 1455 F	1455 Ff	1446 F			
1738 Ff	1729 Ff	1724 Ff	1738 Ff	1738 Ff	

Cyclohexane de méthyle	Cyclohexane carbonate d'éthyl	Méthyl 3 cyclohexane carbonate de méthyle [α] _D ²⁰ = + 20,48	Méthyl 3 cyclohexane carbonate de méthyle [α] _D ²⁰ = - 60,15	Méthyl 4 acétate de méthyle 2 actif	Méthyl 4 cyclohexène 1 acétate d'éthyle 2 actif	Méthyl 4 acétate de cyclohexène 1	Méthyl 3 cyclohexyldène 1 acétate d'éthyle	Méthyl 3 cyclohexanol 1 acétate d'éthyle
d'après Mlle CAUQUIL et CALAS		141 f 245 f 281 f 1 404 f 444 f 605 f 778 Ff(7)	281 f 404 f 605 f 778 Ff(7)				157 ff 439 f 635 ff 783 f	141 ff 281 f 650 Ff 774 Ff 832 f
892 F	803 f 867 f 939 f	949 Ff(5)	896 ff(1) 949 ff(1)		774 ff	968 ff	871 ff 949 ff	
1039 F	1031 Ff	973 Ff(5) 993 FF(10)	993 FF(10)			1045 Ff 1	993 F	993 F 1026 f
	1174 f 1259 f 1446 Ff	1041 f 1089 Ff 1 1165 Ff 1 1264 f 1455 F1	1041 ff 1089 Ff 1165 Ff 1264 f 1455 F	1089 ff 1 1165 f 1184 ff 1436 Ff 1460 Ff	1089 1 1165 1 1432 Ff	1151 Ff 1 1259 f 1362 f 1435 Ff	1098 Ff 1 1160 Ff 1 1311 Ff 1432 F 1455 F 1460 F	1098 Ff 1 1160 Ff 1 1311 Ff 1432 F 1455 F 1460 F
1440				1670 Ff 1738 ff	1674 Ff 1733 f	1679 ff 1724 f	1647 f 1669 F 1724 1	1647 Ff 1719 Ff
1735	1724 ff	1738 Ff 1	1738 Ff					

temps la fréquence de la raie $C = O$ diminue, ces deux raies importantes ont une tendance à se rapprocher avec l'alourdissement de la chaîne latérale. Ce fait illustre, pensons-nous, l'influence réciproque des fonctions voisines ; en agissant seulement sur l'une d'entre elles, par simple augmentation de densité, on modifie les fréquences respectives des raies considérées.

La raie ($C = C$) est peut-être une des plus sensibles à cette action ; c'est d'ailleurs celle dont la sensibilité aux influences voisines, a été le mieux mise en évidence. PIAUX avait déjà remarqué l'influence du radical R dans le groupement $CH_2 = CHR$; MM. CANALS, MOUSSERON et PEYROT ont également signalé le déplacement de cette même raie dans les dérivés du cyclohexène : Cyclohexène = 1655 et diméthyl 1—3 et 2—4, cyclohexène = 1679 cm^{-1} .

Ayant eu à notre disposition du diméthyl 1—3 cyclohexène et du méthyl 3 méthène cyclohexane, nous avons, également avec MM. CANALS, MOUSSERON et PEYROT, vérifié que la fréquence de la double liaison ($C = C$) diminue lorsque la double liaison passe du noyau à la chaîne latérale.

$$\left. \begin{array}{l} C = C \text{ nucléaire} \quad \nu = 1679 \text{ cm}^{-1} \\ C = C \text{ extra-nucléaire} \quad \nu = 1656 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{différence } 23 \text{ cm}^{-1}$$

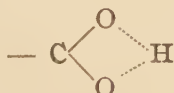
De même avec le méthyl 4 cyclohexène 1, acétate d'éthyle 2 et le méthyl 3 cyclohexylidène 1 acétate d'éthyle, on obtient avec ($C = C$) nucléaire $\nu = 1674$ et avec la même liaison, mais extranucléaire $\nu = 1669 \text{ cm}^{-1}$. Ici la différence de fréquence est moindre : 5 cm^{-1} . Cela est certainement dû au voisinage de la vibration $C = O$. D'ailleurs dans le cas où la liaison $C = C$ fait partie du noyau, la fréquence de la raie $C = O$ est de 1733 cm^{-1} , tandis qu'avec $C = C$ extra-nucléaire la vibration $C = O$ n'est plus que de 1724 cm^{-1} . Il y a donc diminution de la fréquence $C = O$ lorsque le groupement $C = C$ se trouve sur la même chaîne que la fonction acide.

L'écart des raies $C = C$ et $C = O$ lorsque ces deux groupements sont ou non sur la même chaîne latérale est à peu près du même ordre : l'écart spectral entre les deux raies est en effet avec $C = C$ nucléaire de 59 cm^{-1} et avec $C = C$ extranucléaire de 53 cm^{-1} .

Le spectre du méthyl 3 cyclohexanol 1 acétate d'éthyle qui termine la série cyclanique que nous avons étudiée, présente deux particularités à noter. Tout d'abord la raie ($C = O$) a encore subi une diminution de fréquence due très probablement à la présence de la fonction alcool. En examinant de près les résultats obtenus par Mlle G. CAUQUIL et R. CALAS avec les cyclopentane, cyclohexane carbonates de méthyle d'une part et les cyclopentanol, cyclohexanol carbonate de méthyle on peut noter des diminutions de fréquence de 5 à 19 cm^{-1} . La présence de la fonction alcool provoque donc une baisse notable de la fréquence. Avec M. CANALS nous observons également entre le méthylcyclohexane carbonate de méthyle et méthyl 3 cyclohexanol 1 acétate d'éthyle une baisse de 19 cm^{-1} .

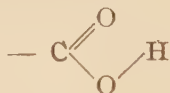
Or c'est l'inverse que l'on observe avec les acides gras ou leurs esters et les acides alcools correspondants. PEYCHES a montré avec les acides acétique, propionique et succinique ou leurs esters, et les acides glycolique, lactique et tartrique ou leurs esters, qu'il y a une augmentation de fréquence ν de ($C = O$) lorsqu'on passe de l'acide gras à l'acide alcool correspondant $+ 60\text{ cm}^{-1}$ pour les acides $+ 10\text{ cm}^{-1}$ pour les esters.

PEYCHES interprète ces faits en admettant que dans l'acide gras la fonction acide doit s'écrire suivant une forme de WERNER-HANTZSCH :



l'hydrogène n'étant attaché aux deux oxygènes, que par deux liaisons labiles symétriques; tandis que dans l'acide-alcool le voisinage de l'oxhydrile (OH) crée une asymétrie entre les

deux oxygènes du carboxyle, faisant ainsi apparaître pour l'un d'eux une double liaison du type cétonique, dont la fréquence ν ($C=O$) = 1720 cm^{-1}



Cette explication ne convient pas à l'acide cyclohexane carbonique. La présence du noyau cyclique est-elle à l'origine de cette inversion?

La deuxième particularité que nous tenons à signaler est la suivante : dans le spectre du méthyl 3 cyclohexanol 1 acétate d'éthyle 1 apparaît une raie 1647 cm^{-1} . Celle-ci indique la présence d'un groupement ν ($C=C$) dont la fréquence moyenne admise est 1620 cm^{-1} .

MM. E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT ont montré un fait analogue avec les dérivés éthylé, propylé, isopropylé, butylé, de l'époxycyclohexane. Si l'on ne prend pas soin dans la préparation de ces composés d'éviter toute distillation à la pression ordinaire, on constate l'apparition dans les régions 1600 à 1700 des raies $C=C$ et $C=O$. Il se forme durant la distillation de petites proportions de cyclohexadiènes et de cyclohexanones substitués.

Nous devons penser que la présence de la vibration $C=C$ dans notre cliché indique la transformation partielle de notre composé, subissant une déshydratation partielle sous l'influence prolongée du rayonnement de l'arc à mercure.

c) *Epoxycyclanes.*

En ce qui concerne les spectres Raman des époxycyclohexanes, nous n'avons pas cru devoir les donner ici. Dans le laboratoire de M. CANALS, M. SOUCHE avait déjà étudié les spectres Raman de toute une série d'époxycyclohexanes et ceux-ci ne présentent pas de différences sensibles.

R. LESPIAU et Mlle B. GRÉDY, après une étude minutieuse de toute une série d'oxydes d'éthylène ont pensé pouvoir donner comme raie fonctionnelle du noyau :



celle qui correspond à la fréquence 1250 cm^{-1} en moyenne (limites 1244-1269). Or cette même raie se retrouve dans tous les carbures cyclaniques et cycléniques ; elle paraît plutôt caractériser, comme l'ont signalé MM. GODECHOT et E. CANALS et Mlle CAUQUIL, une chaîne fermée, et non les époxycyclanes seulement. Ainsi nous devrions donc trouver dans les clichés de M. SOUCHE la raie de la région 1250 doublement accentuée. Or si, dans les spectres des époxycyclopentane et cyclohexane, on retrouve les raies 1248 et 1262 émises avec une intensité moyenne, on constate que la plupart des substitutions sur ces molécules entraînent presque toujours un affaiblissement considérable de cette raie.

Les spectres Raman des époxycyclanes substitués ne présenteraient donc que peu d'intérêt à moins de concevoir un antagonisme de vibration entre les deux cycles, ce qui nous paraît difficile à vérifier.

TROISIÈME PARTIE

COMPARAISON DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES FRÉQUENCES RAMAN

Nous avons noté, dans l'étude des MOMENTS DIPOLAIRES des dérivés cyclaniques étudiés, que les moments des esters méthyle, éthyle et propyle des acides cyclohexane carbonique sont assez voisins avec toutefois une prédominance de valeur du moment du dérivé méthylé. Ce fait se rencontre assez souvent dans les valeurs des constantes physiques du premier dérivé d'une série homologue pour que nous n'insistions pas davantage ici.

Les esters des acides méthyl cyclohexane acétique ont par contre des moments peu différents les uns des autres; à noter cependant que le moment diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone de l'alcool augmente et semble tendre asymptotiquement vers une valeur constante probablement égale à 1.

Comme la valeur du moment des acides correspondants nous paraît être voisine de 0,90, on peut ajouter que, pour les esters de ces acides cyclaniques, la dissymétrie électronique maxima est obtenue avec les dérivés méthylés, l'alourdissement de la chaîne latérale diminuant ce moment jusqu'à une limite qui paraît égale au moment de l'acide.

Enfin l'éloignement du noyau du groupement carbonyle dans les dérivés de l'acide cyclohexane acétique, diminue le moment. Un phénomène semblable se produit pour les esters de l'acide benzoïque et ceux, isomères des acides aliphatiques.

Les époxydes sont plus intéressants encore, d'une part à cause du peu de déterminations existant sur les époxydes, d'autre part à cause de la valeur nette du moment de cet anneau oxygéné. Avec les composés étudiés cyclopentaniques ou cyclohexaniques, l'anneau oxygéné semble seul conditionner la valeur du moment de la molécule entière. Les valeurs trouvées 1, 8 D, sont si voisines de celles des oxydes d'éthylène et de propylène que nous pouvons admettre la valeur 1,8 comme caractéristique du groupement époxyde.

En ce qui concerne les SPECTRES RAMAN, nos efforts ont porté surtout sur l'étude de la vibration $C = O$ de la fonction acide ou alcool.

Avec les esters nous trouvons une augmentation de la fréquence de cette vibration par rapport à celle de la fonction acide. Nous remarquons également l'influence du nombre d'atomes de carbone de l'alcool ayant servi à l'estérification, la fréquence diminuant au fur et à mesure que le nombre d'atomes augmente.

Pour les isomères méthylés des acides cyclopentane carbonique, les spectres présentent peu de différence. On peut toutefois indiquer quelques variations d'intensité dans les raies analogues de la région 800-1000. Il en est de même pour les acides cyclohexane carbonique.

Avec les dérivés tels que les méthyl cyclohexène 1 acétate de méthyl², éthyle ou propyl², l'intérêt est plus grand surtout en ce qui concerne les vibrations $C = O$ et $C = C$; avec le nombre d'atome de carbones des alcools, la fréquence de vibration $C = C$ augmente tandis que celle de la vibration $C = O$ diminue. Ce fait vient appuyer des observations analogues faites par d'autres auteurs sur l'influence réciproque de certaines fonctions voisines.

Suivant que la double liaison $C = C$ est nucléaire ou extra-nucléaire, la fréquence correspondant à cette vibration change. Nous avons pu ainsi constater avec le diméthyl 13 cyclohexène et le méthyl 3 méthène cyclohexane une différence

de 23 cm^{-1} . Il en est d'ailleurs de même avec le méthyl 4 cyclohexène 1 acétate d'éthyle 2 et le méthyl 3 cyclohexyldène 1 acétate d'éthyle.

Ici la différence est moindre, ce qui est certainement dû à l'influence de la vibration voisine $\text{C}=\text{O}$ ainsi que nous avons essayé de le mettre en évidence plus haut.

Les spectres Raman des époxycyclohexanes présentent un intérêt moindre pour nous, toute une série ayant été déjà étudiée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur CANALS par Monsieur SOUCHE. D'autre part il ne semble pas que l'on puisse mettre en évidence une raie fonctionnelle au groupement $\text{C}-\text{C}$ comme nous avons essayé de le montrer plus haut.



* * *

Essayons maintenant de rapprocher les résultats fournis par les moments dipolaires de ceux donnés par l'effet Raman.

Nous avons signalé que les moments dipolaires des esters des acides méthyl cyclopentane et cyclohexane carbonique indiquent une dissymétrie électrique maximum avec le dérivé méthylé, la dissymétrie diminuant avec l'alourdissement de la chaîne latérale et tendant vers la dissymétrie minimum offerte par l'acide.

De même nous voyons dans les spectres Raman de ces esters la raie ν ($\text{C}=\text{O}$) diminuer de fréquence à partir du dérivé méthylé et se rapprocher de la fréquence caractéristique de l'acide qui est nettement inférieure.

Voyons ce qui se passe en série grasse.

Nom	μ	($\text{C}=\text{O}$)
Acide formique	1,3 (moyenne)	1672
Formiate de méthyle ..		1717 cm^{-1}
Formiate d'éthyle	1,93	
propyle (n) ..	1,93	1720
isobutyle ...	1,93	
amyle		1718

Nom	μ	(c = o)
Acide acétique	0,90 (moyenne)	1667
Acétate de méthyle	1,70	1736
éthyle	1,80	1736
propyle (n)	1,85	1739
butyle	1,88	
Acide propionique	0,70	1651
Propionate de méthyle . .	1,70	1733
éthyle	1,80	1732
propyle (n)	1,80	1735
butyle (n)	1,80	1735
Acide butyrique (n)	0,73	1654
Butyrate de méthyle . .	1,74	1736
éthyle	1,78	1730
butyle	1,80	

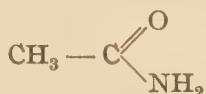
En passant des acides aux esters, moments et fréquences augmentent très nettement, mais par contre, les valeurs restent sensiblement constantes pour les divers esters quel que soit l'alcool estérifié. On observe donc là un parallélisme entre les moments électriques et les fréquences Raman, comme avec nos composés cycliques, avec toutefois pour ces dernières la différence d'une action du nombre d'atomes de carbone de l'alcool estérifié. D'ailleurs avec l'acide benzoïque et les benzoate de méthyle, éthyle ou propyle on observe un même parallélisme entre moments et fréquences; là encore le passage de l'acide aux esters fait augmenter les deux valeurs. Or c'est le contraire que l'on observe lorsque l'on suit les

variations du moment dipolaire et la fréquence Raman de la liaison $c = o$ dans les cétones, les amides et les chlorures d'acides.

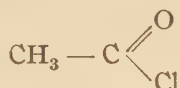
En prenant comme état de référence l'acétone



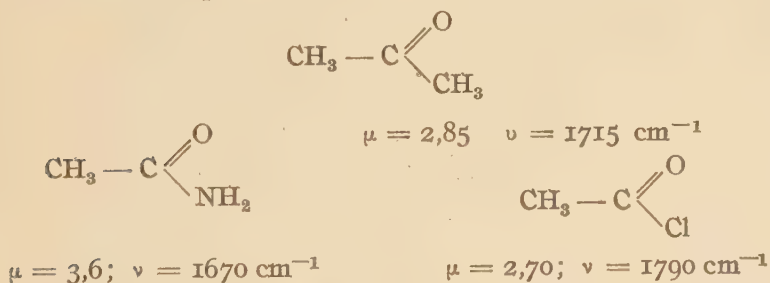
et en lui comparant d'abord l'acétamide



dont le substituant NH_2 est fortement électropositif, puis le chlorure d'acétyle



dont le substituant Cl est fortement électronégatif. On voit qu'à une augmentation du moment dipolaire correspond une baisse de la fréquence Raman :



PEYCHES pense que NH_2^+ augmente la longueur du moment $\text{C}^+ = \text{O}^-$ et par suite provoque un relâchement de la liaison d'où la baisse de la fréquence; l'inverse se produirait avec Cl , c'est-à-dire une diminution de la longueur du moment donc renforcement de la liaison, et par suite augmentation de la fréquence.

Si l'on accepte ces vues, il faut admettre que l'influence du deuxième oxygène du groupe carbonyle sur la liaison

$C=O$ est d'un autre ordre, puisque, par sa présence, on voit un parallélisme s'établir entre les moments dipolaires et les fréquences Raman. Cela ne paraît d'ailleurs pas impossible étant donné, comme nous l'avons déjà dit plus haut, que les groupes alkyle et carbonyle ont des moments antiparallèles, fait résultant de l'angle de valence de l'oxygène.

En définitive, et en nous excusant encore une fois de l'impossibilité matérielle dans laquelle nous nous sommes trouvés de donner un plus grand nombre de mesures, on voit, par les quelques exemples étudiés, combien pour les molécules assez complexes, est délicate l'obtention et l'interprétation des résultats fournis par les méthodes physiques en chimie organique, mais aussi quel apport précieux elles peuvent donner à l'organicien dans sa poursuite inlassable de la connaissance intime de la structure moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- ALLARD. — Sur le calcul des moments électriques. *C. R.* 1933, 196, 1995.
- A. E. VON ARKEL et J. L. SNOCK. — Quelques mesures de moments dipolaires et leur interaction. *Z. Physik. Chem. B. T.* 18, p. 159, 166, 1932.
- BOURREL (H.). — Étude de quelques stéréoisomères alicycliques. *Thèse Doct. en Pharm., Montpellier*, 1938.
- CANALS (E.), GODECHOT (M.) et CAUQUIL (Mlle G.). — Sur le Spectre Raman de quelques carbures cyclaniques. *C. R.* p. 1574, 1932.
- CANALS (E.), MOUSSERON (M.), SOUCHE (L.) et PEYROT (P.). — Sur le spectre Raman de quelques époxycyclohexanes substitués. *C. R.*, t. 202, p. 2084, 1936.
- DAURÉ (P.). — Introduction à l'étude de l'effet RAMAN. *Edit. de la Revue de l'Optique, Paris*, 1933.
- ERRERA (J.). — Moment électrique et structure moléculaire. *Exposés de Physique moléculaire*, 1935.
- ERRERA (J.). — Le moment électrique en Chimie et en Physique. *Exposés de Physique moléculaire*, 1935.
- FRANCK (F. C.). — Sur les constantes diélectriques élevées. *Trans. Faraday Soc.* 33, 513, 523, 1937.
- FRANCK et SUTTON. — Explication possible de quelques moments bipolaires électriques anormaux. *Trans. Faraday Soc.* 33, 1307, 1316, 1937.
- FRASER (R. G.) et HUGUES. — Évaluation des moments de dipôles d'après les données des expériences de STERN et GERLACH. *J. Chem. Physics*, 4, 730, 731, 1936.
- GASTAUD (J.). — Contribution à l'étude de la dépolarisation des raies RAMAN. *Thèse Doct. en Pharm., Montpellier*, 1937.

- GROVES (L. G.) et SUGDEN (S.). — Moments de liaisons et moments mésomériques. *J. Chem. Soc.*, p. 1992, 2000, 1937.
- GODECHOT (M.), CANALS (E.) et CAUQUIL (Mlle G.). — Sur le spectre RAMAN de quelques carbures cyclaniques. *C. R.*, t. 194, p. 176, 1932.
- GOVINDA RAU (M. A.) et NARAYASWAMY (B. N.). — La détermination des moments dipolaires par la méthode des solutions diluées. *Z. phys. Chem.* 1934, 26 B, 23-44.
- HABEL (Karl). — Intensity measurements on Raman liner. *Chemical abstracts* 1711, 1935.
- HASSEL et UHL (A. H.). — Ueber das gegenseitige Verhalten zweier polarer Molekülsorten in benzolischer Lösung und über die praktische Verwendbarkeit von Dipolflüssigkeiten. Lösungsmittel bei der Distimmung elektrischer Momente. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, tome 8, 1930.
- JENKINS (H. O.) et BAAER (S. H.). — Sur l'application de la théorie de RAMAN KRISHMANN aux mesures de moments dipolaires par les méthodes de solutions diluées. *J. Amer. chem. Soc.* 58, 24, 35, 24, 38, 1936.
- KUMLER (W.D.), PORTER C. W.) — Moments dipolaires, structures moléculaires d'amides. *J. amer. chem. Soc.* 1934, 55, 2549, 2554.
- MARSON (R. J. B.) et SUTTON (L. E.). — Preuves de la résonance mécanique ondulatoire dans les esters carboxyliques et le groupe lactone, basées sur le moment dipolaire électrique. *J. chem. Soc.* 1383-1390, 1936.
- PASCAL. — Polarisation moléculaire, propriétés électriques et constitution chimique. *Traité de Chimie organique de GRIGNARD*.
- PAI (N. G.). — Les angles de valence de l'oxygène. *Indian J. phys.* 1934, 9, 121-130.
- PEYROT (P.). — Nouvelles recherches expérimentales sur la diffusion de la lumière dans les liquides. *Thèse doct. sc. phys., Montpellier*, 1937.
- SMYTH (C. P.) et WALLS (W. S.). — moment électrique et structure moléculaire. Dipoles complexes et molécules à longues chaînes. *Z. am. Chem. Soc.*, t. 54, p. 2261, 2270.

- SOUCHE (L.). — Contribution à l'étude des époxycyclanes et de quelques transpositions en série alicyclique. *Thèse Pharmacien supérieur, Montpellier*, 1937.
- STEVELS (J. M.). — Sur les moments dipolaires de quelques composés organiques aliphatiques. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 57, 108, 116, 1938.
- SUNDHOFF et SCHUMACHER (H. J.). — Les moments dipolaires de Cl_2O et Cl O_2 . *Z. Phys. Chem.*, 1935; 28 B, 17-30.
- TRUNEL (P.). — Contribution à l'étude des moments électriques dans quelques séries homologues en chimie organique. *Thèse, Paris*, 1932.
- TRUNEL (P.). — Moments électriques de quelques diamines grasses. *C. R.* 1936, 203, 563-565.

En ma qualité de censeur de tour,
j'ai lu la thèse ayant pour titre:

*Moments dipolaires et spectres Raman
de quelques dérivés cyclaniques*
par Mlle Jeanne CABANES

Je pense que la Faculté peut en per-
mettre l'impression.

Montpellier, le 22 mai 1943

Le Professeur,
E. CANALS

VU :

Montpellier, le 22 mai 1943

Le Doyen,
A. ASTRUC

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 24 mai 1943

Le Recteur,
J. SARRAILH

